

ORGANOFILIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTIAS COMERCIAIS

B. B. da Cunha^{1*}, J. C. C. Lima¹, A. M. Alves¹, E. M. Araujo¹, T. J. A. de Mélo¹
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal
de Campina Grande - UFCG
Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, CEP: 58. 429-140. Campina Grande-
PB. e-mail: bartirabc@gmail.com

RESUMO

A bentonita é uma argila plástica resultante de alterações de cinzas vulcânicas, constituída predominantemente do argilomineral montmorilonita. O estado da Paraíba tem uma das maiores fontes de argilas bentoníticas do Brasil, onde as principais jazidas estão localizadas no município de Boa Vista que representam a maior produção nacional de bentonita bruta e beneficiada. Visando o alto valor comercial deste tipo de argila e a sua alta aplicabilidade nas pesquisas, este artigo visa fazer um comparativo entre dois tipos de argilas bentoníticas comerciais, uma nacional (Brasgel) e outra importada (Cloisite), a partir da organofilização com tensoativo iônico Praepagem WB®; e caracterizá-las por DRX, FTIR e TG/DTG. Observou-se que as propriedades da argila nacional apresentaram-se próximas as da argila importada.

Palavras-chave: argila bentonítica, tensoativo iônico, organofilização.

INTRODUÇÃO

O estado da Paraíba tem uma das maiores fontes de argilas bentoníticas do Brasil, onde as principais jazidas estão localizadas no município de Boa Vista que representam a maior produção nacional de bentonita bruta e beneficiada (ex: bentonita sódica)⁽¹⁾. No estado da Paraíba, encontram-se diversas fábricas de extração e beneficiamento desta argila, as principais são: a Bentonit União do Nordeste S/A (www.bentonit.com.br), localizada na cidade de Campina Grande, e a Bentonisa Bentonita do Nordeste S/A (www.bentonisa.com.br), localizada na cidade de Boa Vista. As bentonitas possuem uma diversidade de aplicações industriais com alto valor agregado, tais como: *cosméticos, fármacos, tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como aglomerantes para areias de fundição, como agente catalítico de craqueamento, e na indústria de exploração de petróleo, como constituinte dos fluidos de perfuração*⁽²⁾. Nos últimos anos, as

aplicações destas argilas foram ampliadas. Na literatura encontram-se diversos artigos utilizando-as na aplicação como carga nanométrica em matrizes poliméricas visando obter materiais com alto desempenho, denominados de nanocompósitos devido às partículas da argila se encontrar na escala de nanômetros (10^{-9} m), ou seja, aproximadamente com 1 nm de espessura e de 70 a 150 nm de comprimento^(3,4,5). A maioria destes trabalhos utiliza argilas bentoníticas organofílicas comerciais do tipo Cloisite® e Nanofil® vendidas pela empresa americana Southern Clay Products, Inc. (www.nanoclay.com) que domina o mercado, visto que se encontra pouco registro de publicações com outros tipos de argilas comerciais, principalmente provenientes do Brasil.

Particularmente, no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), as pesquisas com argilas bentoníticas extraídas da região Nordeste têm apresentado resultados significativos no mesmo nível das pesquisas desenvolvidas em outros países que utilizam argilas organofílicas comerciais, sendo que estas últimas têm custos mais elevados^(6,7). Portanto, este trabalho aponta um comparativo entre duas argilas, uma importada e outra proveniente de nossa região, a partir das caracterizações por difração de raios-x (DR-X), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Análise Térmica (TG/DTG).

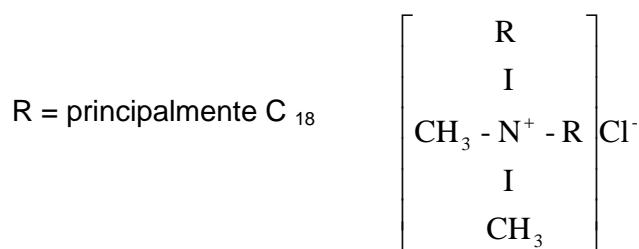
MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Argila bentonítica nacional – Brasgel PA (sódica) comercial, beneficiada pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande-PB; A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g de argila (determinada pelo método de adsorção de azul de metileno (ASTM C 837-84)⁽⁷⁾;

- Argila bentonítica importada - Cloisite® Na⁺ (naturalmente sódica), da empresa americana Southern Clay Products, Inc. A capacidade de troca de cátions é de 92,6 meq/100g de argila (informação do fabricante).

- Tensoativo iônico - Praepagen WB® (*Cloreto de diestearil dimetil amônio*), com 75% matéria ativa, fabricado pela Clariant Recife/PE. Sua estrutura molecular está apresentada a seguir:



Métodos

- Preparação das argilas organofílicas

A preparação das argilas organofílicas foi feita com base no trabalho de Rodrigues (2009)⁽⁷⁾. O mesmo procedimento foi utilizado para organofilizar às duas argilas a Brasgel PA nacional e a Cloisite ®Na⁺ importada; ambas foram denominadas de (BraNa) e (CloNa), respectivamente. Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 768mL de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e, após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo água destilada e o tensoativo Praepagen WB®. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado essa etapa, a solução, foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2000 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso do tensoativo empregando-se funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C, por um período de 48 horas e por fim, desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (abertura de 75µm) para serem posteriormente caracterizados. As argilas sódicas (BraNa) e (CloNa), após organofilização com o tensoativo iônico Praepagen WB®, foram denominadas de (BraWB) e (CloWB), respectivamente.

- Caracterização das argilas

1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das argilas foram realizadas em um espectrômetro na região do infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras de bentonitas obtidas foram caracterizadas na forma de pó, passado em peneira com abertura de 200 mesh.

2. Difração de raios X (DR-X)

Para analisar e comparar o grau de intercalação do sal quaternário de amônio nas argilas foi utilizado o difratômetro de raios-X, modelo XRD-6000 da Shimadzu. As condições de operação foram: radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° com velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

3. Análise Térmica (TG/DTG)

As análises foram realizadas em aparelho TGA 50 da Shimadzu, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e razão de aquecimento $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$, de 25 a 800°C , utilizando atmosfera de nitrogênio e um porta amostra de platina. Este ensaio foi realizado para avaliar a estabilidade térmica do tensoativo iônico nas duas argilas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das argilas

1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 01 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho das argilas sódicas BraNa e CloNa e organofilizadas BraWB e CloWB. Os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas após o tratamento com o tensoativo Praepagem WB®, revelam a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo (ver estrutura molecular do tensoativo ao lado direito da Figura 01) o que indica a presença do mesmo na argila. Em todos os espectros observam-se a presença de absorções a 3425 e 3637 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas; a 1633 cm^{-1} , características de água adsorvida; a 1007 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900 e 767 cm^{-1} , características das camadas octaédricas da argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores que utilizaram as mesmas argilas e o mesmo método de organofilização⁽⁶⁻⁹⁾.

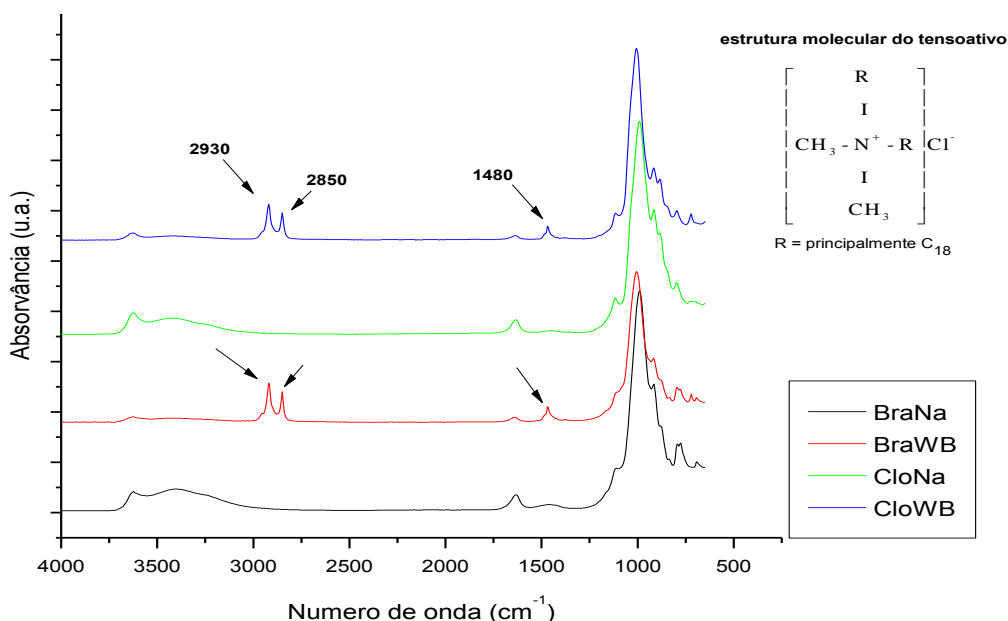


Figura 01 – Espectros na região do infravermelho das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

2. Difração de raios X (DRX)

Na Figura 02 estão ilustrados os espectros de difração de raios-X das argilas sódicas BraNa e CloNa e organofilizadas BraWB e CloWB. Nos espectros das argilas BraNa e CloNa, observa-se o surgimento de reflexões em $2\theta \sim 6,7$ e 7° respectivamente, referentes ao plano (001) da montmorilonita, cujas distâncias interplanar basal entre os planos (d_{001}) calculados estão apresentados na Tabela 01. Na argila organofilizada BraWB, foram observadas o surgimento de mais duas reflexões, bem definidas, em valores de 2θ menores de 6, o que indica que ocorreu troca iônica entre os cátions orgânicos do tensoativo com os cátions de sódio entre as camadas da argila. Isto provocou um aumento do valor de d_{001} em duas populações distintas de distâncias interplanar, o mesmo comportamento também foi verificado por Rodrigues (2009) e Barbosa (2009)^(6,7) quando organofilizaram a argila Brasgel com o mesmo tipo de tensoativo. Na argila CloNa as novas reflexões aparecem numa faixa mais ampla de 2θ entre 5 e $1,5$ indicando que houve troca iônica em diferentes populações. Em um estudo utilizando estas duas argilas para fluidos de perfuração, Ferreira (2009)⁽¹⁰⁾ verificou que para a Cloisite® Na⁺ a área específica medida foi de $718 \text{ m}^2/\text{g}$ e o diâmetro médio de partícula de $D_m=0,99\mu\text{m}$, enquanto que para a Brasgel PA a área específica foi de $561 \text{ m}^2/\text{g}$ e o $D_m=6,1\mu\text{m}$. Portanto, estes valores indicam que a área superficial de contato da argila Cloisite é superior a da Brasgel, o que pode favorecer uma troca iônica mais eficiente entre os cátions orgânicos e os sódios presentes na superfície da argila.

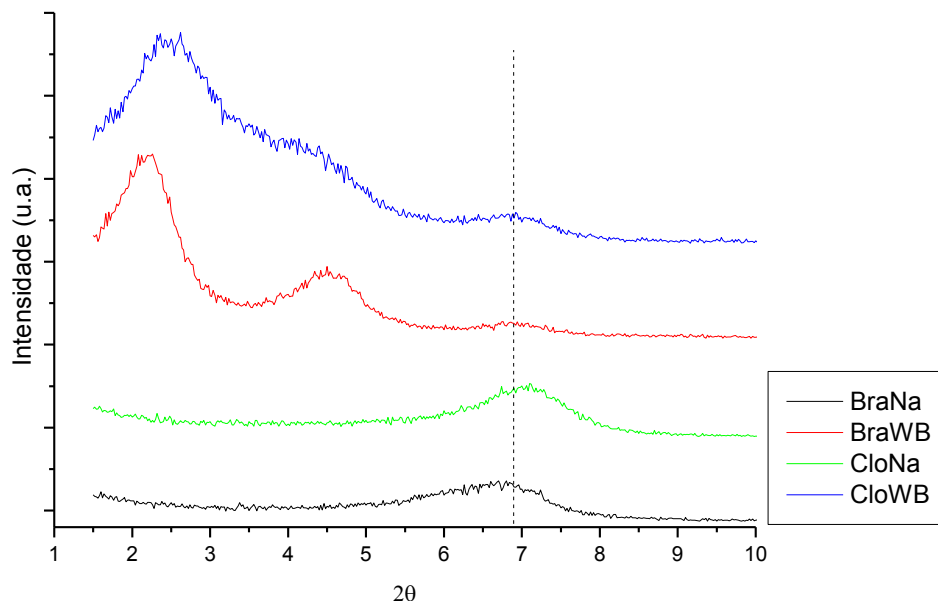


Figura 02 – Difração de raios-X das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

Tabela 01 - Distância Interplanar basal d_{001} das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

Argila	2 θ	$d_{(001)}$ (Å)
Brasgel sódica (BraNa)	6,72	13,13
Cloisite sódica (CloNa)	7,04	12,54
Brasgel organofílica (BraWB)	6,96	12,68
	4,32 2,20	20,43 40,12
Cloisite organofílica (CloWB)	6,80 - 2,32	12,98 - 38,04

3. Análise Térmica (TG/DTG)

Nas Figuras 03 e 04, estão ilustradas as curvas de análises termogravimétricas (TG) e as termogravimétricas diferenciais (DTG), respectivamente, das argilas sódicas BraNa e CloNa e organofilizadas BraWB e CloWB. Os resultados de TG ilustrados na Figura 03 para as argilas sódicas BraNa e CloNa, demonstram que ambas perderam em torno de 13% de massa na faixa de temperatura entre 50-140°C, referente a evaporação de água livre e adsorvida, e 5% entre 400-700°C, referente a desidroxilação do argilomineral. Nas argilas organofílicas BraWB e CloWB modificadas com o tensoativo Praepagen WB®, ocorreram perda de água de 2,5% até 100°C, o que caracteriza um caráter mais hidrofóbico da argila

depois da modificação com o tensoativo orgânico, e uma grande perda de massa entre 230-800 °C, proveniente da decomposição do tensoativo. É interessante registrar que a perda de massa do tensoativo tem início acima de 200°C, isto é importante pois as argilas organofílicas quando misturadas com os polímeros sob temperatura de até 200°C, o tensoativo apresentará estabilidade térmica. Para melhor visualização das faixas de temperaturas relativas às perdas de massa, foram obtidas as curvas DTG (Figura 04) de cada curva TG ilustradas na Figura 03. Observa-se na Figura 04 que a posição dos picos máximos das bandas endotérmicas da CloNa e CloWB estão deslocados para valores maiores em relação aos da BraNa e BraWB, indicando maior estabilidade térmica da Clocite. Para as argilas BraNa e CloNa, observou-se uma banda endotérmica, com máximo em torno de 700°C referente provavelmente a destruição do retículo cristalino do argilomineral, conforme verificado por Ferreira (2009)⁽¹⁰⁾.

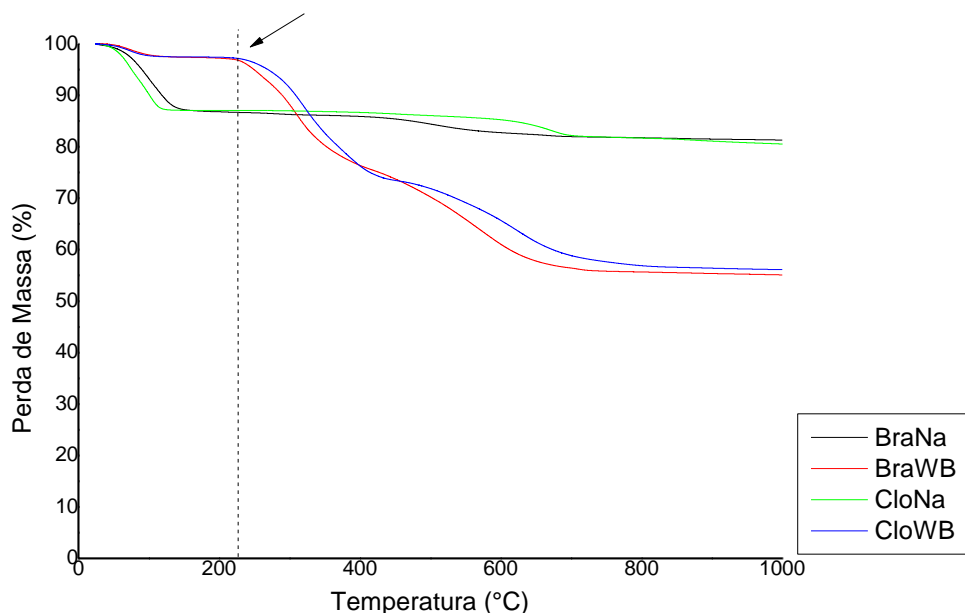


Figura 03 – Curvas termogravimétricas das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

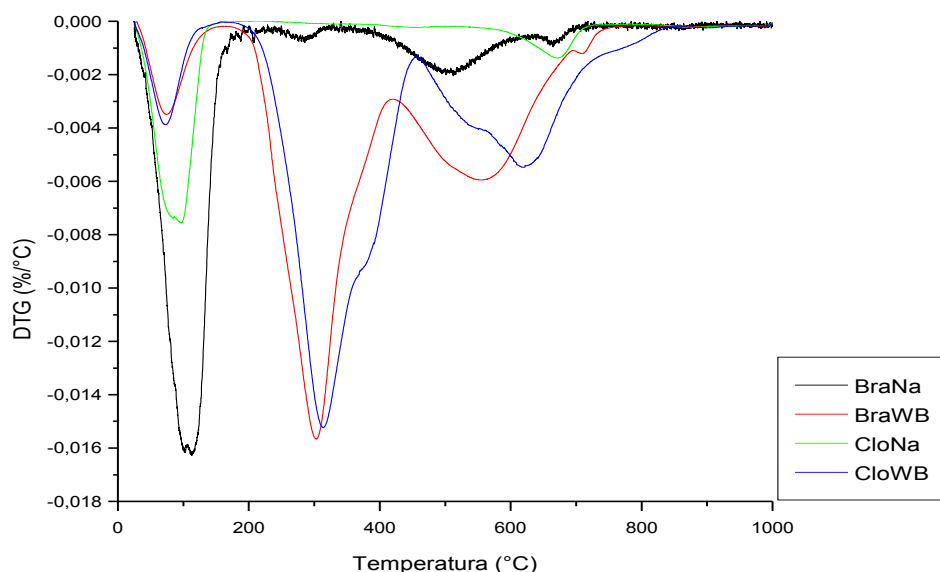


Figura 04 – Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

CONCLUSÕES

- a análise de FTIR indicou a presença de bandas características do tensoativo iônico Praepagen WB[®], corroborando a presença do tensoativo nos espaços interlamelares das argilas Brasgel PA e Cloisite[®] Na⁺;
- a análise de difração de DRX das argilas organofílicas indicou que a distância interplanar basal $d_{(001)}$ e o surgimento de novos picos foram mais afetados pelo tipo de argila, uma vez que a argila Cloisite[®] apresentou mais eficiente, atingindo diferentes populações;
- a análise termogravimétrica da argila Cloisite[®] Na⁺ organofilizada com o tensoativo iônico Praepagen WB[®] apresentou estabilidade térmica superior a argila Brasgel PA organofilizada com o mesmo tensoativo;
- as caracterizações realizadas sugerem que houve a organofilização das duas argilas utilizadas;
- apesar da argila Cloisite[®] apresentar resultados um pouco superiores, comparados aos da argila Brasgel, pode-se concluir que a argila Brasgel é bastante satisfatória para o desenvolvimento de projetos, visto que a mesma não recebe nenhum tipo de beneficiamento, possui um custo bastante inferior que o da Cloisite[®] e apresenta resultados bastante semelhantes aos da argila importada.

REFERÊNCIAS

1. AMORIM, L.V.; VIANA, J.D.; FARIAS, K.V.; BARBOSA, M.I.R.; FERREIRA, H.C., **Estudo Comparativo entre as Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul - Sulmat2004, Joinville/SC. v. 1, p. 1-11, 2004.
2. SANTOS, P.S., **Tecnologia de Argilas**, Ed. Edgard Blucher Ltda, vls. 1 e 2, 1975.
3. LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposite: an overview. **Applied Clay Science**, v.15, p. 11-29, 1999.
4. LOPEZ, D.G.; PICAZO, O.; MERINO, J.C; PASTOR, J.M., Polypropylene-clay nanocompósitos: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v.39, p. 945-950, 2003.
5. JOY, K.; MISHRA, K.; HWANG, K. J.; CHANG, S. H., Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. **Polymer**, v.42, p. 1995-2002, 2005.
6. BARBOSA, R. **Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno**. 2009. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
7. RODRIGUES, A. W. B., **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno**. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
8. ANDRADE, D.L.A.C.S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**, 2003. Dissertação (Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande.
9. FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A., The use of granite wastes as ceramic raw materials. **Cerâmica**, 2005, v.48, n.306, p.92-101.
10. FERREIRA, H. S., **Otimização do processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Não Aquosos**. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

Organophilization and Characterization of Commercial Bentonites Clays

ABSTRACT

Bentonite clay is a plastic changes resulting from volcanic ash, consisting mostly of montmorillonite. The state of Paraíba is a major source of bentonite clay from Brazil, where the main oilfields are located in Boa Vista and represents the largest national production of raw and beneficiated bentonite. Aimed at the commercial value of this type of clay and its high applicability in the polls, this article aims to make a comparison between two kinds of clay, a national (Brasgel) and other imported (Cloisite) from organophilization of two commercial bentonites, ionic surfactant with Praepagem WB, and characterize them by XRD, FTIR and TG / DTG. We observe that despite getting inferior properties, the clay presents national values very similar to those presented by imported clay.

Keywords: bentonite clay, ionic surfactant, organophilization.